

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-296834

(43)Date of publication of application : 09.10.2002

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/097

(21)Application number : 2001-094562

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 29.03.2001

(72)Inventor : KOYAMA FUMINARI

(54) TONER, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a toner capable of giving a clear image in electrophotography because a pigment is uniformly dispersed in toner particles and free of a change of its electrostatic property even when placed in different environments and to provide a method for producing the toner and an image forming method using the toner.

SOLUTION: The toner contains a bonding resin, a colorant, a negative charge controlling resin and a positive charge controlling resin, and the number of colorant particles of $\geq 0.2 \mu\text{m}$ major axis size observed in $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ area of the toner melted by heating and spread in $20 \mu\text{m}$ film thickness is ≤ 50 . A negative or positive charge controlling resin composition obtained by mixing and kneading a negative or positive charge controlling resin with a colorant is mixed with a positive or negative charge controlling resin or controlling resin composition and a polymerizable monomer, and the resulting polymerizable monomer composition is added to an aqueous medium containing a dispersion stabilizer, suspended or emulsified and then polymerized to produce the objective toner.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.03.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-296834

(P2002-296834A)

(43) 公開日 平成14年10月9日 (2002. 10. 9)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームコード (参考)

G 0 3 G 9/087
9/097

G 0 3 G 9/08

3 8 1 2 H 0 0 5
3 4 6
3 5 1
3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2001-94562 (P2001-94562)

(22) 出願日 平成13年3月29日 (2001. 3. 29)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 小山 文成

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

Fターム (参考) 2H005 AA06 AA21 AB02 AB06 CA01
DA02 DA03 EA05

(54) 【発明の名称】 トナー、トナーの製造方法及び画像形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 電子写真に於いて、トナー粒子中に顔料が均一に分散していることにより、鮮明な画像を得ることのでき、また異なる環境下に置かれても帯電性が変化しないトナー、トナーの製造方法及び該トナーを用いた画像形成方法を提供する。

【解決手段】 結着樹脂、着色剤、負帯電制御樹脂及び正帯電制御樹脂を含有し、加熱溶融して膜厚20 μ mにしたトナーの面積100 μ m \times 100 μ m中に観察される長径0.2 μ m以上の着色剤粒子数が、50個以下であるトナーを使用する。負または正帯電制御樹脂と着色剤とを混合、混練して得られる負または正帯電制御樹脂組成物と、逆極性の帯電制御樹脂若しくは帯電制御樹脂組成物樹脂、及び重合性単量体とを混合して重合性単量体組成物を得、それを分散安定剤を含有する水系媒体中に添加して、懸濁あるいは乳化させた後、重合してトナーを製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結着樹脂、着色剤、負帯電制御樹脂及び正帯電制御樹脂を含有し、加熱熔融して膜厚 $20\mu\text{m}$ にしたトナーの面積 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 中に観察される長径 $0.2\mu\text{m}$ 以上の着色剤粒子数が、50 個以下であるトナー。

【請求項 2】 結着樹脂、着色剤、負帯電制御樹脂及び正帯電制御樹脂を含有し、加熱熔融して膜厚 $20\mu\text{m}$ にしたトナーの面積 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 中に観察される長径 $0.2\mu\text{m}$ 以上の着色剤粒子数が、50 個以下である負帯電性トナー。

【請求項 3】 結着樹脂、着色剤、負帯電制御樹脂及び正帯電制御樹脂を含有し、加熱熔融して膜厚 $20\mu\text{m}$ にしたトナーの面積 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 中に観察される長径 $0.2\mu\text{m}$ 以上の着色剤粒子数が、50 個以下である正帯電性トナー。

【請求項 4】 結着樹脂、着色剤及び帯電制御樹脂を含有するトナーの製造方法であって、負帯電制御樹脂と着色剤とを混合して負帯電制御樹脂組成物 (A) を得る工程、得られた負帯電制御樹脂組成物を正帯電制御樹脂と共に結着樹脂中に包含させる工程を有するトナーの製造方法。

【請求項 5】 結着樹脂、着色剤及び帯電制御樹脂を含有するトナーの製造方法であって、正帯電制御樹脂と着色剤とを混合して正帯電制御樹脂組成物 (B) を得る工程、得られた正帯電制御樹脂組成物を負帯電制御樹脂と共に結着樹脂中に包含させる工程を有するトナーの製造方法。

【請求項 6】 結着樹脂、着色剤及び帯電制御樹脂を含有するトナーの製造方法であって、負帯電制御樹脂と着色剤とを混合して負帯電制御樹脂組成物 (A) を得る工程、正帯電制御樹脂と着色剤とを混合して正帯電制御樹脂組成物 (B) を得る工程、得られた負帯電制御樹脂組成物と正帯電制御樹脂組成物を結着樹脂中に包含させる工程を有するトナーの製造方法。

【請求項 7】 負帯電制御樹脂組成物を正帯電制御樹脂と共に結着樹脂中に包含させる工程が、負帯電制御樹脂組成物 (A) と正帯電制御樹脂及び重合性単量体とを混合して得られる重合性単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系媒体中に添加して、懸濁あるいは乳化させた後、重合することである請求項 4 記載のトナーの製造方法。

【請求項 8】 正帯電制御樹脂組成物を負帯電制御樹脂と共に結着樹脂中に包含させる工程が、負帯電制御樹脂と正帯電制御樹脂組成物 (B) 及び重合性単量体とを混合して得られる重合性単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系媒体中に添加して、懸濁あるいは乳化させた後、重合することである請求項 5 記載のトナーの製造方法。

【請求項 9】 負帯電制御樹脂組成物と正帯電制御樹脂

組成物を結着樹脂中に包含させる工程が、負帯電制御樹脂組成物 (A) と正帯電制御樹脂組成物 (B) 及び重合性単量体とを混合して得られる重合性単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系媒体中に添加して、懸濁あるいは乳化させた後、重合することである請求項 6 記載のトナーの製造方法。

【請求項 10】 静電潜像が記録された感光体表面に請求項 1～3 記載のトナーを付着させて可視像にし、該可視像を転写材に転写する画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一成分方式、二成分方式にかかわらずに、鮮明な色調と、安定した帯電と、優れた転写性を有する電子写真用トナー、トナーの製造方法及び該トナーを用いた画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法は、光導電性感光体よりなる静電潜像担持体に、帯電、露光により静電潜像を形成し、次いで、着色剤を含有するトナーによってこの静電潜像を現像し、得られたトナー像を転写紙などの支持体に転写、定着して可視画像を得る方法である。静電潜像を現像するトナーとしては、従来、ポリスチレンなどの結着樹脂中に着色剤（カーボンブラック、染料、顔料等）を分散させ、 $1\sim 10\mu\text{m}$ 程度に粉砕した粒子をトナーとして用いる粉砕トナーや、着色剤を重合性単量体に分散、溶解させた後、水系分散媒体中で乳化あるいは懸濁させ、重合し、必要に応じて会合させて得られる重合トナー等が挙げられる。

【0003】電子写真法においても最近はカラー化が進み、カラー画像形成装置に対応するカラートナーが求められている。カラー画像形成装置には、複数の画像形成部を備え、各画像形成部でそれぞれ色の異なるトナー像を形成し、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックなどのカラートナー像を同一の記録媒体に順次重ね転写してカラー印刷を行うことが知られている。粉砕トナーや重合トナー等のいずれを使用するにしても、カラートナーとして使用されるには以下のようなことが要求される。

【0004】(1) 多色重ねをするためにトナーは透明性が高いこと。

(2) 色を再現させるために分光反射特性が優れること。

(3) トナーの正または負の帯電を精密に制御すること。

(4) 低温定着が可能であること。

(5) カラートナーの製造が容易であること。

【0005】これらの要求に応えるために種々の検討が行われている。例えば特開昭 61-149969 号公報には、アミン含有単量体の均質重合体等の帯電強化用添加剤と、顔料とを、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素中、ロールミルで混合して調製した帯電強化用添加剤

で処理された顔料を、樹脂粒子と溶融混合後、粉碎するトナー組成物が開示されている。特開昭 62-119549 号公報には、結着樹脂を溶剤に溶解し、この溶液中に着色剤、帯電制御剤を加え、攪拌混合後、凍結乾燥法により溶剤を除去し、次いで得られたトナーを粉碎分級するトナー製造方法が開示されている。特開平 03-155568 号公報には、結着樹脂と、染料及び顔料の少なくとも 1 つと、有機溶剤とを混合混練し、染料あるいは顔料のマスタバッチを製造し、このマスタバッチをさらに結着樹脂、及び必要に応じてその他の添加剤とを混合、混練、粉碎分級するトナーの製造方法が開示されている。また、特開平 4-242752 号公報には、結着樹脂中で顔料を加熱、加圧混練して得られた樹脂分散型顔料を、結着樹脂と溶融・混練し、分散するカラートナーの製造方法、及び結着樹脂中に存在する円形相当径で $0.3\mu\text{m}$ 以上の顔料粒子の個数割合が 0.1% 以下で分散しているカラートナーが開示されている。

【0006】しかしながらこれらの方法によっても、前記カラートナーの種々の要求を同時に満足することは相当に困難である。特に、安定した帯電性を有し、透明性に優れ、かつ分光反射特性の良好なカラートナーを製造することは困難であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、電子写真に於いて、鮮明な画像を得ることのでき、異なる環境下に置かれても帯電性が変化しないトナー、トナーの製造方法及び該トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。特にカラートナーに適用した場合、カラー画像の鮮明な色調の再現に必要な透明性等の分光特性に優れ、カブリが少なく、印字濃度を高くすることができ、更に耐久印字性にも優れたトナー、トナーの製造方法及び該トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成するために鋭意研究した結果、負または正帯電制御樹脂と着色剤とを混合、混練した負または正帯電制御樹脂組成物と、逆極性の帯電制御樹脂若しくは帯電制御樹脂組成物とを組み合わせ、且つ着色粒子を特定範囲の条件に微分散させることによって、前記目的を達成できることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0009】かくして、本発明によれば、(1) 結着樹脂、着色剤、負帯電制御樹脂及び正帯電制御樹脂を含有し、加熱溶融して膜厚 $20\mu\text{m}$ にしたトナーの面積 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 中に観察される長径 $0.2\mu\text{m}$ 以上の着色剤粒子数が、50 個以下であるトナー、(2) 結着樹脂、着色剤、負帯電制御樹脂及び正帯電制御樹脂を含有し、加熱溶融して膜厚 $20\mu\text{m}$ にしたトナーの面積 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 中に観察される長径 $0.2\mu\text{m}$ 以上の着色剤粒子数が、50 個以下である負帯電性トナ

一、(3) 結着樹脂、着色剤、負帯電制御樹脂及び正帯電制御樹脂を含有し、加熱溶融して膜厚 $20\mu\text{m}$ にしたトナーの面積 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 中に観察される長径 $0.2\mu\text{m}$ 以上の着色剤粒子数が、50 個以下である正帯電性トナー、

【0010】(4) 結着樹脂、着色剤及び帯電制御樹脂を含有するトナーの製造方法であって、負帯電制御樹脂と着色剤とを混合して負帯電制御樹脂組成物 (A) を得る工程、得られた負帯電制御樹脂組成物を正帯電制御樹脂と共に結着樹脂中に包含させる工程を有するトナーの製造方法、(5) 結着樹脂、着色剤及び帯電制御樹脂を含有するトナーの製造方法であって、正帯電制御樹脂と着色剤とを混合して正帯電制御樹脂組成物 (B) を得る工程、得られた正帯電制御樹脂組成物を負帯電制御樹脂と共に結着樹脂中に包含させる工程を有するトナーの製造方法、(6) 結着樹脂、着色剤及び帯電制御樹脂を含有するトナーの製造方法であって、負帯電制御樹脂と着色剤とを混合して負帯電制御樹脂組成物 (A) を得る工程、正帯電制御樹脂と着色剤とを混合して正帯電制御樹脂組成物 (B) を得る工程、得られた負帯電制御樹脂組成物と正帯電制御樹脂組成物を結着樹脂中に包含させる工程を有するトナーの製造方法、

【0011】(7) 負帯電制御樹脂組成物を正帯電制御樹脂と共に結着樹脂中に包含させる工程が、負帯電制御樹脂組成物 (A) と正帯電制御樹脂及び重合性単量体とを混合して得られる重合性単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系媒体中に添加して、懸濁あるいは乳化させた後、重合することである (4) 記載のトナーの製造方法、(8) 正帯電制御樹脂組成物を負帯電制御樹脂と共に結着樹脂中に包含させる工程が、負帯電制御樹脂と正帯電制御樹脂組成物 (B) 及び重合性単量体とを混合して得られる重合性単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系媒体中に添加して、懸濁あるいは乳化させた後、重合することである (5) 記載のトナーの製造方法、(9) 負帯電制御樹脂組成物と正帯電制御樹脂組成物を結着樹脂中に包含させる工程が、負帯電制御樹脂組成物 (A) と正帯電制御樹脂組成物 (B) 及び重合性単量体とを混合して得られる重合性単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系媒体中に添加して、懸濁あるいは乳化させた後、重合することである (6) 記載のトナーの製造方法、(10) 静電潜像が記録された感光体表面に (1) ~ (3) 記載のトナーを付着させて可視像にし、該可視像を転写材に転写する画像形成方法、が提供される。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。本発明のトナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤、負帯電制御樹脂及び正帯電制御樹脂を含有する。

【0013】結着樹脂としては、従来トナーに広く用いられている樹脂、例えば、ポリスチレン、ポリ p-クロ

ルスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレンおよびその置換体の重合体；スチレン-*p*-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体等のスチレン共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックス等が挙げられ、これらは単独あるいは混合して使用できる。

【0014】着色剤としては、カーボンブラック、オイルブラック、チタンブラック、チタンホワイトの他、あらゆる顔料および/または染料を用いることができる。黒色のカーボンブラックは、一次粒径が20~40nmであるものが好適に用いられる。20nmより小さいとカーボンブラックの凝集してトナー中に均一に分散せず、かぶりの多いトナーになることがある。一方、40nmより大きいと、カーボンブラック製造時に生成するベンズピレン等の多価芳香族炭化水素化合物の量がトナー中に多く残留することにより、環境安全上の問題が起こることがある。

【0015】フルカラートナーを得る場合、通常、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤およびシアン着色剤を使用する。イエロー着色剤としては、アゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントイエロー3、12、13、14、15、17、62、65、73、83、90、93、97、120、138、155、180および181等が挙げられる。マゼンタ着色剤としては、アゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントレッド48、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、149、163、170、184、185、187、202、206、207、209、251、C. I. ピグメントバイオレット19等が挙げられる。シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物およびその誘導体、アントラキノ化合物等が利用できる。具体的にはC. I. ピグメントブルー2、3、6、15、15:1、15:2、15:3、15:4、16、17、および60等が挙げら

れる。こうした着色剤の使用量は、結着樹脂100重量部に対して1~10重量部である。

【0016】負帯電制御樹脂は、市販のものを使用できるが、特開昭63-88564号公報、特開平1-217466号公報、特開平4-362656号公報等に開示されているもの及びこれらの公報の記載に準じて合成したものを使用することもできる。そのような樹脂として、重合体の側鎖に、①カルボキシ基またはその塩、②フェノール基またはその塩、③チオフェノール基またはその塩及び④スルホン酸基またはその塩から選ばれる置換基を有する樹脂等が挙げられる。重合体の側鎖に含有される置換基から形成される塩としては、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、ナトリウム、カルシウム、クロム、鉄、マンガン、コバルト等の金属との塩およびアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、イミダゾリウムイオン等の有機塩基との塩が挙げられる。これらの中でも、重合体の側鎖にスルホン酸基及びその塩を有するものが好ましく、ビニル単量体単位を有する重合体鎖の側鎖にスルホン酸基及びその塩を有するものがより好ましい。具体的には、スルホン酸基またはその塩を含有するモノビニル単量体とこれと共重合可能な他のモノビニル単量体として、エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体、芳香族ビニル単量体、エチレン性不飽和ニトリル単量体等が挙げられる。

【0017】スルホン酸基またはその塩を含有するモノビニル単量体としては、スチレンスルホン酸、スチレンスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸カリウム、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸アンモニウム等が挙げられる。エチレン性不飽和カルボン酸エステル単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、等が挙げられる。芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、ヒドロキシメチルスチレン等を挙げられる。エチレン性不飽和ニトリル単量体としては、例えば、(メタ)アクリロニトリル、フマロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -シアノエチルアクリロニトリル等が挙げられる。

【0018】スルホン酸基またはその塩を含有するモノビニル単量体単位の量は、負帯電制御樹脂中に、通常0.5~15重量%、好ましくは1~10重量%である。この量が少ないと、着色剤の分散を十分に行うことができずに彩度、透明性が低下するようになり、逆に多いと、高温高湿下での帯電量の低下が大きく、カブリが発生することがある。

【0019】負帯電制御樹脂の重量平均分子量は、通常2000~30000、好ましくは4000~2500

10

20

30

40

50

0、さらに好ましくは6000~20000である。これよりも小さいと混練時の粘度が低くなり、着色剤の分散を十分に行うことができず、彩度、透明性が低下することがあり、逆に高いと粘度が高くなり過ぎて、分散を十分に行うことができず、彩度、透明性が低下することがある。また、ガラス転移温度は、通常40~80℃、好ましくは45~75℃、さらに好ましくは45~70℃である。これよりも低いとトナーの保存性が悪くなり、逆に高いと定着性が低下することがある。

【0020】正帯電制御樹脂は、市販のものを使用できるが、特開昭61-172155号公報、特開昭63-60458号公報等に開示されているもの及びこれらの公報の記載に準じて合成したものをすることもできる。そのような樹脂として、具体的には、 $-NH_2$ 、 $-NHCH_3$ 、 $-N(CH_3)_2$ 、 $-NHC_2H_5$ 、 $-N(C_2H_5)_2$ 、 $-NHC_2H_4OH$ 等のアミノ基を含有する樹脂、及びそれらがアンモニウム塩化された官能基を含有する樹脂が挙げられる。上記の樹脂は、①アミノ基を含有するモノビニル単量体とそれと共重合可能なモノビニル単量体を共重合することによって、②①で得られた共重合体をアンモニウム塩化することによって、③アンモニウム塩基を含有するモノビニル単量体とそれと共重合可能なモノビニル単量体とを共重合すること等によって得ることができる。アミノ基を含有するモノビニル単量体として、具体的には、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド系単量体；(メタ)アクリル酸3-(ジメチルアミノ)プロピル等の(メタ)アクリル酸系誘導体；アリルアミン；2-アミノスチレン、4-アミノスチレン等のスチレン系誘導体；等が挙げられる。アンモニウム化剤としては、通常使用されている、沃化メチル、沃化エチル、臭化メチル、臭化エチル等のハロゲン化アルキル；パラトルエンスルホン酸メチル、パラトルエンスルホン酸エチル、パラトルエンスルホン酸プロピル等のパラトルエンスルホン酸アルキルエステル；等を使用することができる。

【0021】アミノ基及びアンモニウム塩基等の官能基を有するモノビニル単量体単位の量は、正帯電制御樹脂中に、通常0.5~15重量%、好ましくは1~10重量%である。この量が少ないと、着色剤の分散を十分に行うことができず、彩度、透明性が低下するようになり、逆に多いと、高温高湿下での帯電量の低下が大きく、カブリが発生することがある。

【0022】正帯電制御樹脂の重量平均分子量は、通常2000~30000、好ましくは4000~25000、さらに好ましくは6000~20000である。これよりも小さいと混練時の粘度が低くなり、着色剤の分散を十分に行うことができず、彩度、透明性が低下することがあり、逆に高いと粘度が高くなり過ぎて、分散を

十分に行うことができず、彩度、透明性が低下することがある。また、ガラス転移温度は、通常40~100℃、好ましくは45~80℃、さらに好ましくは45~70℃である。これよりも低いとトナーの保存性が悪くなり、逆に高いと定着性が低下することがある。

【0023】これらの正及び負帯電制御樹脂は、その合計で結着樹脂100重量部に対して、通常0.01~30重量部、好ましくは0.3~25重量部であり、多くの場合、1~20重量部程度で良好な結果を得ることができる。

【0024】また、本発明のトナーには、離型剤、磁性材料等を含有することができる。離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどの低分子量ポリオレフィンワックス類や分子末端酸化低分子量ポリプロピレン、分子末端をエポキシ基に置換した低分子量末端変性ポリプロピレンおよびこれらと低分子量ポリエチレンのブロックポリマー、分子末端酸化低分子量ポリエチレン、分子末端をエポキシ基に置換した低分子量ポリエチレンおよびこれらと低分子量ポリプロピレンのブロックポリマーなどの末端変性ポリオレフィンワックス類；キャンデリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ、ホホバなどの植物系天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラクタムなどの石油系ワックスおよびその変性ワックス；モンタン、セレシン、オゾケライト等の鉱物系ワックス；フィッシュアトロブシュワックスなどの合成ワックス；ペンタエリスリトールテトラミリステート、ペンタエリスリトールテトラパルミテート、ジペンタエリスリトールヘキサミリステートなどの多官能エステル化合物などが挙げられる。これらは1種あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0025】これらのうち、合成ワックス（特にフィッシュアトロブシュワックス）、末端変性ポリオレフィンワックス類、石油系ワックス、多官能エステル化合物などが好ましい。多官能エステル化合物のなかでも示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピーク温度が30~200℃、好ましくは40~160℃、更に好ましくは50~120℃の範囲にあるペンタエリスリトール多価エステルや、同吸熱ピーク温度が50~80℃の範囲にあるジペンタエリスリトール多価エステルなどの多官能エステル化合物が、トナーとしての定着-剥離性バランスの面で特に好ましく、その中でも、分子量が1000以上であり、スチレン100重量部に対し25℃で5重量部以上溶解し、酸価が10mg/KOH以下のものは定着温度低下に顕著な効果を示すので更に好ましい。吸熱ピーク温度は、ASTM D3418-82によって測定された値である。上記離型剤は、結着樹脂100重量部に対して、通常0.5~50重量部、好ましくは1~20重量部を用いる。

【0026】磁性材料としては、例えば、マグネタイ

ト、 γ -酸化鉄、フェライト、鉄過剰型フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属あるいはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、錫、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属との合金およびその混合物等が挙げられる。

【0027】本発明のトナーは、加熱溶解して膜厚 $20\mu\text{m}$ にしたトナーの面積 $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 中に観察される長径 $0.2\mu\text{m}$ 以上の着色剤粒子数が、50個以下、好ましくは30個以下、さらに好ましくは20個以下である。この数が多いとカラー画像の鮮明な色調の再現に必要な透明性等の分光特性が悪くなり、カブリが多くなり、印字濃度が低くなることもある。分光特性は、市販のプリンターで色別にベタの印字を行い、その色調を分光色差計で測定する。

【0028】本発明のトナーの体積平均粒径 (d_v) は特に限定されないが、通常 $2 \sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $2 \sim 9\mu\text{m}$ 、より好ましくは $3 \sim 8\mu\text{m}$ である。また、体積平均粒径 (d_v) / 個数平均粒径 (d_p) も特に限定されないが、通常 1.7 以下、好ましくは 1.5 以下、より好ましくは 1.3 以下である。

【0029】本発明のトナーは、その長径 r_l と短径 r_s との比 (r_l/r_s) が、通常、 $1 \sim 1.2$ 、好ましくは $1 \sim 1.1$ のものである。この比が大きくなると、感光体上のトナー画像を紙等の転写材に転写する転写性が低下し、また、画像形成装置のトナー収納部に該トナーを納めたときにトナー同志の摩擦が大きくなるので外添剤が剥離したりして、耐久性が低下する傾向になる。

【0030】本発明のトナーは、ブローオフ帯電量が、負帯電性トナーの場合、通常 $-40 \sim -120\mu\text{c/g}$ であり、好ましくは $-60 \sim -100\mu\text{c/g}$ である。これが $-40\mu\text{c/g}$ より小さいとカブリが発生することがあり、逆に $-120\mu\text{c/g}$ より大きいと流動性が低下してカスレが発生することがある。また、正帯電性トナーの場合、通常 $+20 \sim +100\mu\text{c/g}$ であり、好ましくは $+40 \sim +80\mu\text{c/g}$ である。これが $+20\mu\text{c/g}$ より小さいとカブリが発生することがあり、逆に $+100\mu\text{c/g}$ より大きいと流動性が低下してカスレが発生することがある。ここで、トナーが負帯電性となるか、または正帯電性となるかは、トナー中に含有される負及び正帯電制御樹脂のモル当量数の割合で決まる。負帯電性トナーを得る場合には、負帯電制御樹脂中（組成物中に含有される場合を含む）の負帯電性をもたらし官能基（例えば、スルホン酸基）のモル当量数を、正帯電制御樹脂中（組成物中に含有される場合を含む）の正帯電性をもたらし官能基（例えば、第4級アンモニウム塩基）のモル当量数より多くなるように、各帯電制御樹脂の使用割合を調整する。正帯電性トナーを得る場合には、正帯電制御樹脂中の正帯電性をもたらし官能基のモル当量数が、

負帯電制御樹脂中の負帯電性をもたらし官能基のモル当量数より多くなるように、各帯電制御樹脂の使用割合を調整する。

【0031】本発明のトナーは、誘電体損測定器による体積固有抵抗値が、通常 $11.0 \sim 12.0 (\log (\Omega \cdot \text{cm}))$ 、好ましくは $11.2 \sim 11.8 (\log (\Omega \cdot \text{cm}))$ である。体積固有抵抗値が小さいとカブリが発生することがあり、逆に大きいと帯電性を制御できなくなることがある。また、本発明のトナーは、フローテスターによる軟化温度（以下、 T_s ということがある。）が、通常、 $50 \sim 80^\circ\text{C}$ 、好ましくは $60 \sim 70^\circ\text{C}$ であり、流動開始温度（以下、 T_{fb} ということがある。）が、通常 $90 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $100 \sim 130^\circ\text{C}$ である。軟化温度が低いと保存性が低下することがあり、逆に高いと定着性が低下することがある。流動開始温度が低いとホットオフセット耐性が低下することがあり、逆に高いと定着性が低下することがある。示差走査熱量計（以下、DSC ということがある。）によるガラス転移温度は、通常 $0 \sim 80^\circ\text{C}$ 、好ましくは $40 \sim 60^\circ\text{C}$ である。ガラス転移温度が低いと保存性が低下することがあり、逆に高いと定着性が低下することがある。

【0032】トナー粒子は、粒子の内部（コア層）と外部（シェル層）に異なる二つの重合体を組み合わせて得られる、所謂コアシェル型（カプセル型ともいう）の粒子であってもよい。コアシェル型トナーでは、内部（コア層）の低軟化点物質をそれより高い軟化点を有する物質で内包化することにより、定着温度の低温化と保存時の凝集防止とのバランスを取ることができるので好ましい。コアシェル型トナーを得るための方法としては、スプレイドライ法、界面反応法、*in situ* 重合法、相分離法などの方法を採用することができる。特に *in situ* 重合法や相分離法は、製造効率がよいので好ましい。また、コアシェル型トナーのコア粒子は、粉砕法により得られたものであっても、重合法、会合法又は転相乳化法により得られたものであっても良い。

【0033】コアシェル型粒子のコア層を構成する重合体のガラス転移温度は、通常 $0 \sim 80^\circ\text{C}$ 、好ましくは $40 \sim 60^\circ\text{C}$ である。ガラス転移温度が高すぎると定着温度が高くなり、逆に低すぎると、保存性が低下することがある。

【0034】コアシェル型粒子のシェル層を構成する重合体のガラス転移温度は、コア層を構成する重合体のガラス転移温度よりも高くなるように設定する必要がある。シェル層を構成する重合体のガラス転移温度は、重合トナーの保存性を向上させるために、通常 $50 \sim 130^\circ\text{C}$ 、好ましくは $60 \sim 120^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $80 \sim 110^\circ\text{C}$ である。これより低いと保存性が低下することがあり、逆に高いと定着性が低下することがある。コア相を構成する重合体のガラス転移温度とシェル層を構

成する重合体のガラス転移温度の差は、通常10℃以上、好ましくは20℃以上、より好ましくは30℃以上である。この差より小さいと保存性と定着性のバランスが低下することがある。

【0035】コアシェル型トナーの場合、コア粒子の体積平均粒径は特に限定されないが、通常2～10μm、好ましくは2～9μm、より好ましくは3～8μmである。また、体積平均粒径(d_v)／個数平均粒径(d_p)も特に限定されないが、通常1.7以下、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.3以下である。

【0036】コアシェル型トナーのコア層とシェル層との重量比率は特に限定されないが、通常80／20～99.9／0.1で使用される。シェル層の割合が上記割合より小さいと保存性が悪くなり、逆に、上記割合より大きいと低温で定着し難くなることがある。

【0037】コアシェル型トナーのシェル層の平均厚みは、通常0.001～1μm、好ましくは0.003～0.5μm、より好ましくは0.005～0.2μmである。厚みが大きくなると定着性が低下し、小さくなると保存性が低下する恐れがある。なお、コアシェル型の着色粒子を形成するコア粒子はすべての表面がシェル層で覆われている必要はない。コアシェル型トナーのコア粒子径およびシェル層の厚みは、電子顕微鏡により観察できる場合は、その観察写真から無作為に選択した粒子の大きさおよびシェル厚みを直接測ることにより測定することができ、電子顕微鏡でコア層とシェル層とを観察することが困難な場合は、コア粒子の粒径及び着色粒子製造時に用いたシェル層を形成する単量体の量から算定することができる。

【0038】本発明のトナーは、トナー粒子の表面に外添剤が付着されていてもよい。外添剤としては、無機粒子、有機樹脂粒子、好ましくは無機粒子と有機樹脂粒子の併用、無機粒子の中でも更に好ましくはシリカ粒子、酸化チタン粒子が挙げられ、更に好ましくは前記無機粒子が疎水化処理されたものが挙げられる。外添剤の量は、特に限定されないが、トナー粒子100重量部に対して、合計量で通常0.1～6部である。外添剤をトナー粒子に付着させるには、通常、外添剤と前記重合体粒子とをヘンシェルミキサーなどの混合器に仕込み、攪拌して行う。

【0039】本発明のトナーは、その製法によって限定されない。例えば、①結着樹脂成分となる熱可塑性樹脂中に、着色剤、負及び正帯電制御樹脂、離型剤等を溶解混合して均一に分散させて組成物とした後、該組成物を粉砕、分級することによりトナーを得る粉砕法、②結着樹脂原料である重合性単量体中に着色剤、負及び正帯電制御樹脂、離型剤等を溶解あるいは分散させ、重合開始剤を添加後、分散安定剤を含有する水系分散媒体中に懸濁させ、所定温度まで加温して重合を開始し、重合終了後に濾過、洗浄、脱水、乾燥することによりトナーを得

る重合法、③乳化重合や懸濁重合により得た結着樹脂の粒子と、着色剤並びに負及び正帯電制御樹脂を含有してなる粒子とを、会合させた粒子を、濾過、乾燥することによりトナーを得る会合法、④親水性基含有樹脂を結着樹脂とし、それに着色剤、負及び正帯電制御樹脂等を添加して有機溶媒に溶解させた後、該樹脂を中和して転相、その後乾燥することによりトナーを得る転相乳化法等により製造することができるが、ドット再現性の良好な画質を与えるトナーを得る観点から、重合法により得られたトナーを使用することが好ましい。

【0040】本発明のトナーの製造方法では、i) 負帯電制御樹脂組成物と正帯電制御樹脂とを組み合わせたもの、ii) 正帯電制御樹脂組成物と負帯電制御樹脂とを組み合わせたもの、又はiii) 負帯電制御樹脂組成物と正帯電制御樹脂組成物とを組み合わせたもののいずれかを結着樹脂中に包含させる。特に、iii) の負帯電制御樹脂組成物と正帯電制御樹脂組成物とを組み合わせたものは、顔料を均一に分散できることから好ましい。

【0041】本発明で使用する負及び／または正帯電制御樹脂組成物は、それぞれ負または正帯電制御樹脂と着色剤とを混合することにより得られる。着色剤の使用量は、帯電制御樹脂100重量部に対して、通常10～200重量部、好ましくは20～150重量部である。

【0042】

本発明に使用する負及び／または正帯電制御樹脂組成物の製造には、必要に応じて有機溶剤を用いる。有機溶剤を用いる場合は、それぞれ負または正帯電制御樹脂を溶解又は膨潤させて混練することができるが、有機溶剤を用いない場合は、樹脂が柔らかくなる程度の温度まで、加温して混練する必要がある。また、有機溶剤を用いる時、特に有機溶剤の沸点が低い場合には、加温すると有機溶剤が蒸発することがあるので、室温で、あるいは冷却して行なう方が好ましい。尚、トナー中に有機溶剤が残存していると臭気の問題が発生することがあるので、有機溶剤は、帯電制御樹脂組成物の製造時又はトナーの製造時のいずれかで除去されることが好ましい。有機溶剤の量は、帯電制御樹脂100重量部に対して0～100重量部、好ましくは5～80重量部、さらに好ましくは10～60重量部であり、この範囲にあると分散性と加工性のバランスが優れている。また、この時、有機溶剤は、一度に全量を添加しても、あるいは混練状態を確認しながら、何回かに分割して添加しても良い。

【0043】有機溶剤を用いる場合は、その溶解度係数(以下、SP値という。)が8～15 [cal/cm³]^{1/2} であり、沸点が50～150℃の範囲のものが好ましい。SP値が8 [cal/cm³]^{1/2} より小さいと極性が小さくなって帯電制御樹脂を溶解することができないことがあり、また逆にSP値が15 [cal/cm³]^{1/2} より大きいと極性が高くなつ

て帯電制御樹脂を溶解させることができないことがある。一方、沸点が50℃より低いと混練により発生する熱で有機溶剤が蒸発することがあり、逆に150℃より高いと混練後、有機溶剤を除去することが困難になることがある。有機溶剤としては、具体的に（SP値／沸点）、メタノール（14.5／65℃）、エタノール（10.0／78.3℃）、プロパノール（11.9／97.2℃）、ジエチルケトン（8.8／102℃）、ジ-n-プロピルケトン（8.0／144℃）、ジ-isopropylケトン（8.0／124℃）、メチル-n-プロピルケトン（8.3／102℃）、メチル-isopropylケトン（8.5／95℃）、メチル-n-ブチルケトン（8.5／127℃）、メチル-isobutylケトン（8.4／117℃）、トルエン（8.9／110℃）、テトラヒドロフラン（9.1／65℃）、メチルエチルケトン（9.3／80℃）、アセトン（9.9／56℃）、シクロヘキサノン（9.9／156℃）などが挙げられ、これらは単独で用いても、2種以上を混合しても用いても良い。この中でも帯電制御樹脂への溶解性、混練後の除去を考慮して、ジエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、トルエン／メタノール混合溶媒、トルエン／エタノール混合溶媒、トルエン／プロパノール混合溶媒、メチルエチルケトン／メタノール混合溶媒が好ましい。

【0044】混練は、ロール、プラスチックダー（グラベンダー社製）、ラボプラストミル（東洋精機社製）、ニーダー、一軸押出機、二軸押出機、バンバリー、ブス・コニーダー等を用いて行うことができる。有機溶剤を用いる場合は、臭気、毒性の問題があるので、有機溶剤が漏れない密閉系の混練機が好ましい。また、混練機にはトルクメーターが設置されていることが、トルクのレベルで分散性を管理することができるので好ましい。

【0045】本発明に使用する負または正帯電制御樹脂組成物は、該組成物に有機溶剤を添加して、5%の樹脂溶液とした後、塗布、乾燥して得られる膜厚30μmのフィルムの単位面積100μm×100μm中に観察される長径0.2μm以上の着色剤粒子数が、通常20個以下、好ましくは10個以下、さらに好ましくは5個以下である。この数が多いとカラー画像の鮮明な色調の再現に必要な透明性等の分光特性に悪くなり、カブリが多くなり、印字濃度が低くなることもある。分光特性は、市販のプリンターで色別にベタの印字を行い、その色調を分光色差計で測定する。

【0046】本発明の製造方法では、i) 負帯電制御樹脂組成物と正帯電制御樹脂とを組み合わせたもの、ii) 正帯電制御樹脂組成物と負帯電制御樹脂とを組み合わせたもの、又はiii) 負帯電制御樹脂組成物と正帯電制御樹脂組成物を組み合わせたもののいずれかを包含させることによって行なわれるが、その組み合わせ割合

は、トナーを負帯電性のトナーとするか、あるいは正帯電性のトナーにするかによって異なる。負帯電性トナーを得る場合には、負帯電制御樹脂中（組成物中に含有される場合を含む）の負帯電性をもたらす官能基（例えば、スルホン酸基）のモル当量数が、正帯電制御樹脂中（組成物中に含有される場合を含む）の正帯電性をもたらす官能基（例えば、第4級アンモニウム塩基）のモル当量数より多くなるように、各帯電制御樹脂の組み合わせ割合を調整する。正帯電性トナーを得る場合には、正帯電制御樹脂中の正帯電性をもたらす官能基のモル当量数が、負帯電制御樹脂中の負帯電性をもたらす官能基のモル当量数より多くなるように、各帯電制御樹脂の組み合わせ割合を調整する。

【0047】工業的な規模でトナーを製造する場合には、負及び正帯電制御樹脂の間での官能基比を調整する方法が簡単である。官能基比は、「帯電制御樹脂中の官能基を有する構造単位の重量%とトナー中の該帯電制御樹脂量との積を帯電制御樹脂中の官能基を有する構造単位の分子量で除したものの」の比として算出することができる。より具体的には、（負帯電制御樹脂中の官能基を有する構造単位の重量%）×（トナー中の負帯電制御樹脂量）／（負帯電制御樹脂中の官能基を有する構造単位の分子量）＝Aとし、（正帯電制御樹脂中の官能基を有する構造単位の重量%）×（トナー中の正帯電制御樹脂量）／（正帯電制御樹脂中の官能基を有する構造単位の分子量）＝Bとすると、官能基比は、A：Bで算出することができる。各帯電制御樹脂中の官能基を有する構造単位の重量%は、帯電制御樹脂の製造に用いる官能基を有する単量体の量から推定することができる。また、トナー中の各帯電制御樹脂量は、トナー中の結着樹脂（重合性単量体）100重量部に対する該帯電制御樹脂の重量部から算出することができる。

【0048】負帯電トナーを得る場合には、官能基比（A：B）が通常1：0.005～1：0.9、好ましくは1：0.01～1：0.8、より好ましくは1：0.05～1：0.7となるように、各帯電制御樹脂の使用割合を決定する。正帯電トナーを得る場合には、官能基比（B：A）が通常1：0.005～1：0.9、好ましくは1：0.01～1：0.8、より好ましくは1：0.05～1：0.7となるように、各帯電制御樹脂の使用割合を決定する。この官能基比において、一方の比率が小さすぎると、連続印字をした場合、帯電制御能力が不十分で、印字耐久性や印字濃度が低下する、カブリが発生するなどの不具合を生じることがある。一方の比率が大きすぎると、帯電性が不十分となり、カブリなどの問題を生じることがある。

【0049】本発明では、負帯電制御樹脂と正帯電制御樹脂とを併用することにより、望ましくは前記官能基比で併用することにより、粒径分布がシャープで、流動性と保存性に優れ、低温低湿下及び高温高湿下のいずれの

環境においても帯電性があまり変化せず、さらには、連続印字を行っても画質の低下やカブリの発生が抑制されるトナーを得ることができる。

【0050】負帯電制御樹脂及び正帯電制御樹脂の合計の使用割合は、結着樹脂または結着樹脂を得るために使用する重合性単量体100重量部に対して、通常0.01～30重量部、好ましくは0.3～25重量部であり、多くの場合、1～20重量部程度で良好な結果を得ることができる。

【0051】負帯電制御樹脂及び正帯電制御樹脂を包含させる方法としては、結着樹脂に前述したi)～ii)のいずれかと、及び必要に応じてその他の添加剤等を溶融混練した後、冷却後所望の粒径分布となるように粉碎・分級する粉碎法；適当な水系媒体中で、結着樹脂の原料となる重合性単量体、前述したi)～ii)のいずれか、及び必要に応じてその他の添加剤とを含む重合性単量体組成物を重合する重合法等が挙げられる。重合法においては、重合性単量体組成物の重合を、乳化重合、懸濁重合、析出重合、ソープフリー重合のいずれでも行なうことができるが、着色剤を均一に含有させ、帯電性、転写性を向上させることができる点から、懸濁重合法が好ましい。

【0052】結着樹脂を得るための重合性単量体として、モノビニル単量体、架橋性単量体、マクロモノマー等を挙げることができる。この重合性単量体が重合され、重合体粒子中の結着樹脂成分となる。モノビニル単量体としては、具体的にはスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体；(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボニル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリル酸の誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のモノオレフィン単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル；ビニルメチルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン等の含窒素ビニル化合物；等が挙げられる。モノビニル単量体は、単独で用いても、複数の単量体を組み合わせ用いても良い。これらモノビニル単量体のうち、芳香族ビニル単量体単独、芳香族ビニル単量体と(メタ)アクリル酸の誘導体との併用などが好適に用いられる。

【0053】モノビニル単量体と共に、架橋性単量体及び重合体を用いるとホットオフセット改善に有効である。架橋性単量体は、重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を2以上有する単量体である。具体的には、ジビニル

ルベンゼン、ジビニルナフタレン、およびこれらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等のジエチレン性不飽和カルボン酸エステル；N, N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル等のビニル基を2個有する化合物、ペンタエリスリトールトリアリルエーテルやトリメチロールプロパントリアクリレート等のビニル基を3個以上有する化合物等を挙げることができる。架橋性重合体は、重合体中に2個以上のビニル基を有する重合体のことであり、具体的には、分子内に2個以上の水酸基を有するポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル及びポリエチレングリコール等の重合体と、アクリル酸やメタクリル酸等の不飽和カルボン酸単量体を縮合反応することにより得られるエステルを挙げることができる。これらの架橋性単量体及び架橋性重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。使用量は、モノビニル単量体100重量部当たり、通常10重量部以下、好ましくは、0.1～2重量部である。

【0054】また、モノビニル単量体と共に、マクロモノマーを用いると、保存性と低温定着性とのバランスが良好になるので好ましい。マクロモノマーは、分子鎖の末端にビニル重合性官能基を有するもので、数平均分子量が、通常、1,000～30,000のオリゴマーまたはポリマーである。数平均分子量が小さいものを用いると、重合体粒子の表面部分が柔らかくなり、保存性が低下するようになる。逆に数平均分子量が大きいものを用いると、マクロモノマーの溶解性が悪くなり、定着性および保存性が低下するようになる。マクロモノマー分子鎖の末端に有るビニル重合性官能基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基などを挙げることができ、共重合のしやすさの観点からメタクリロイル基が好ましい。

【0055】マクロモノマーは、前記モノビニル単量体を重合して得られる重合体のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有するものが好ましい。本発明に用いるマクロモノマーの具体例としては、スチレン、スチレン誘導体、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等を単独でまたは2種以上を重合して得られる重合体、ポリシロキサン骨格を有するマクロモノマーなどを挙げることができるが、その中でも、親水性のもの、特にメタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルを単独でまたはこれらを組み合わせて重合して得られる重合体が好ましい。マクロモノマーを使用する場合、その量は、モノビニル単量体100重量部に対して、通常、0.01～10重量部、好適には0.03～5重量部、さらに好適には0.05～1重量部である。マクロモノマーの量が少ないと、保存性が向上しない。マクロモノマーの量が極端に多くなると定着性が低下するようになる。

【0056】分散安定剤としては、例えば、硫酸バリウム、硫酸カルシウムなどの硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩；リン酸カルシウムなどのリン酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物；などの金属化合物や、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物；ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等水溶性高分子；アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等を挙げることができる。これらは、単独で用いても、2種類以上を組み合わせても良い。これらのうち、金属化合物、特に難水溶性の金属水酸化物のコロイドを含有する分散安定剤は、重合体粒子の粒径分布を狭くすることができ、また分散安定剤の洗浄後の残存性が少なく、画像を鮮明に再現できるので好ましい。

【0057】難水溶性金属水酸化物のコロイドを含有する分散安定剤は、その製法による制限はないが、水溶性多価金属化合物の水溶液のpHを7以上に調整することによって得られる難水溶性の金属水酸化物のコロイド、特に水溶性多価金属化合物と水酸化アルカリ金属との水相中の反応により生成する難水溶性の金属水酸化物のコロイドを用いることが好ましい。

【0058】難水溶性金属水酸化物のコロイドは、個数粒径分布D50（個数粒径分布の50%累積値）が0.5μm以下で、D90（個数粒径分布の90%累積値）が1μm以下であることが好ましい。コロイドの粒径が大きくなると重合の安定性が崩れ、またトナーの保存性が低下する。

【0059】分散安定剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.1～20重量部の割合で使用される。この割合が0.1重量部より少ないと、十分な重合安定性を得ることが困難であり、重合凝集物が生成し易くなる。逆に、20重量部を超えると、重合後のトナー粒径が細くなり過ぎ、実用的でない。

【0060】重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4,4'-アゾビス(4-シアノバレリク酸)、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロライド、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、1,1',3,3'-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート等の

過酸化物類などを例示することができる。また、これら重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を挙げることができる。

【0061】こうした中でも特に、使用される重合性単量体に可溶性油溶性の重合開始剤を選択することが好ましく、必要に応じて水溶性の重合開始剤をこれと併用することもできる。上記重合開始剤は、重合性単量体100重量部に対して、0.1～20重量部、好ましくは0.3～15重量部、更に好ましくは0.5～10重量部用いる。重合開始剤は、重合性単量体組成物中に予め添加することができるが、懸濁重合の場合は造粒工程終了後の懸濁液、乳化重合の場合は乳化工程終了後の乳化液に、重合反応系に直接添加することもできる。

【0062】また、重合に際して、分子量調整剤を添加することが好ましい。分子量調整剤としては、例えば、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、2,2,4,6,6-ペンタメチルヘプタン-4-チオール等のメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類；などを挙げることができる。これらの分子量調整剤は、重合開始前、あるいは重合途中に添加することができる。分子量調整剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部の割合で用いられる。

【0063】本発明の製造方法において、好ましい製造方法である懸濁重合法によるトナーの製造方法は、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で、重合性単量体、負帯電制御樹脂組成物または負帯電制御樹脂、正帯電制御樹脂組成物若しくは正帯電制御樹脂（但し、どちらか一方は帯電制御樹脂組成物を使用する。）、その他の添加剤を含有する重合性単量体組成物を懸濁させ、重合開始剤を用いて重合する。その他の添加剤としては、前述した離型剤、磁性材料、分子量調整剤等が挙げられる。

【0064】本発明のトナーは、上述した製造方法により得られたものをそのまま使用することもできるが、コアシェル型トナーとすることもできる。コアシェル型トナーを製造する方法としては、スプレイドライ法、界面反応法、*in situ*重合法、相分離法などの方法が挙げられ、粉砕法、重合法、会合法又は転相乳化法により得られたトナーをコア粒子として、それに、シェル層を被覆することによりコアシェル型トナーが得られる。この時、*in situ*重合法や相分離法が、製造効率の点から好ましい。

【0065】*in situ*重合法によるコアシェル型トナーの製造方法を以下に説明する。コア粒子が分散している水系分散媒体中に、シェルを形成するための重合性単量体（シェル用重合性単量体）と重合開始剤を添加し、重合することでコアシェル型トナーを得ることができる。シェルを形成する具体的な方法としては、コア粒子を得るために行った重合反応の反応系にシェル用重合

性単量体を添加して継続的に重合する方法、または別の反応系で得たコア粒子を仕込み、これにシェル用重合性単量体を添加して段階的に重合する方法などを挙げることができる。シェル用重合性単量体は反応系中に一括して添加しても、またはプランジャポンプなどのポンプを使用して連続的もしくは断続的に添加してもよい。

【0066】シェル用重合性単量体としては、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレートなどのガラス転移温度が80℃を超える重合体を形成する単量体をそれぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用

することができる。
【0067】シェル用重合性単量体を添加する際に、水溶性のラジカル開始剤を添加することがコアシェル型トナーを得やすくなるので好ましい。シェル用重合性単量体の添加の際に水溶性ラジカル開始剤を添加すると、シェル用重合性単量体に移行したコア粒子の外表面近傍に水溶性ラジカル開始剤が進入し、コア粒子表面に重合体（シェル）を形成しやすくなるからであると考えられる。

【0068】水溶性ラジカル開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4，4'-アゾビス（4-シアノバレリク酸）、2，2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）ジヒドロクロライド、2，2'-アゾビス-2-メチル-N-1，1'-ビス（ヒドロキシメチル）-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド等のアゾ系開始剤；クメンパーオキシド等の油性開始剤とレドックス触媒の組み合わせ；などを挙げることができる。水溶性ラジカル開始剤の量は、シェル用単量体100重量部に対して、通常、1～50重量%、好ましくは2～20重量%である。

【0069】本発明の製造方法によって得られるトナーは、その体積平均粒径が、通常、1～20μm、好ましくは2～15μmで、粒径分布（体積平均粒径/個数平均粒径）が、通常、1.7以下、好ましくは1.5以下、さらに好ましくは1.3以下のシャープな球形の微粒子である。トナーの体積平均粒径が大きすぎると、解像度が低下し易くなることがあり、トナーの粒径分布が大きくても、大粒径のトナーの割合が多くなり、解像度が低下し易くなることがある。

【0070】本発明の製造方法によって得られるトナーは、その長径 r_l と短径 r_s との比（ r_l/r_s ）が、通常、1～1.2、好ましくは1～1.1のものである。この比が大きくなると、感光体上のトナー画像を紙等の転写材に転写する転写性が低下することがあり、また、画像形成装置のトナー収納部に該トナーを納めたときにトナー同志の摩擦が大きくなるので外添剤が剥離したりして、耐久性が低下することがある。

【0071】本発明の画像形成方法は、静電潜像が記録された感光体表面に前記のトナーを付着させて可視像にし、該可視像を転写材に転写することによって画像を形

成することができる。

【0072】以下、画像形成方法を、図面を参照して詳細に説明する。尚、以下の説明は非磁性一成分現像方式についてのものであるが、本発明の画像形成方法は、これに限定されず、磁性一成分現像方式、非磁性二成分現像方式、磁性二成分現像方式でも良い。図1に示すように、画像形成装置には、感光体としての感光ドラム1が矢印A方向に回転自在に装着してある。感光ドラム1は導電性支持ドラム体の外周面に光導電層を設けたものである。光導電層は、たとえば、有機系感光体、セレン感光体、酸化亜鉛感光体、アモルファスシリコン感光体などで構成される。

【0073】感光ドラム1の周囲には、その周方向に沿って、帯電手段としての帯電ロール3、潜像形成手段としてのレーザー光照射装置4、現像手段としての現像ロール7、転写手段としての転写ロール5及びクリーニング装置13が配置されている。

【0074】帯電ロールは感光ドラムの表面をプラスまたはマイナスに様に帯電するためのものであり、帯電ロールに電圧を印加し、且つ帯電ロールを感光ドラムに接触させることにより、感光ドラムの表面を帯電させている。帯電ロール3はコロナ放電による帯電手段に置き換えることも可能である。

【0075】レーザー光照射装置4は、画像信号に対応した光を感光ドラムの表面に照射し、一様に帯電された感光ドラムの表面に所定のパターンで、光を照射して、光が照射された部分に静電潜像を形成する（反転現像の場合）、または光が照射されない部分に静電潜像を形成する（正規現像の場合）ためのものである。その他の潜像形成手段としては、LEDアレイと光学系とから構成されるものが挙げられる。

【0076】現像ロールは感光ドラム1の静電潜像にトナーを付着させ、可視像を形成するためのものであり、反転現像においては光照射部のみトナーを付着させ、正規現像においては、光非照射部のみトナーを付着させるように、現像ロールと感光ドラムとの間にバイアス電圧が印加される。

【0077】トナー10が収容される現像装置11内に、現像ロール7と供給ロール9とが設けられている。現像ロールは感光ドラムに一部接触するように近接して配置され、感光ドラムと反対方向Bに回転するようになっている。供給ロール9は現像ロール7に接触して現像ロールと同じ方向Cに回転し、現像ロールの外周にトナーを供給するようになっている。トナーの供給が円滑に行えるように供給ロールにも、通常、電圧が印加されている。

【0078】現像ロールの周囲において、供給ロールとの接触点から感光ドラムとの接触点までの間の位置に、層厚規制手段としての現像ロール用ブレード8が配置してある。このブレード8は、導電性ゴムやステンレス鋼

で構成されており、トナーへの電荷注入を行うため、 $|200V| \sim |600V|$ の電圧が印加されている。そのために、ブレード8の電気抵抗率は10の6乗 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。

【0079】画像形成装置の現像装置11には、前述のトナー10が収容されている。転写ロール5は、現像ロールにより形成された感光ドラム表面のトナー像を転写材6に転写するためのものである。転写材としては、紙、OHPシート等が挙げられる。転写手段としては、転写ロール以外にコロナ放電装置や、転写ベルトなどを 10 挙げることができる。

【0080】転写材に転写されたトナー像は、定着手段2によって、転写材に固定される。定着手段としては、通常、加熱手段と圧着手段とからなる。転写材に転写されたトナーを加熱手段により加熱しトナーを溶融させ、溶融したトナーを圧着手段により転写材の表面に押し付け固定する。

【0081】クリーニング装置13は、感光ドラムの表面に残留した転写残りトナーを清掃するためのものであり、例えば、清掃用ブレードなどで構成される。なお、このクリーニング装置は、現像ロールによる現像と同時にクリーニングを行う方式を採用する場合には、必ずしも設置することを要しない。 20

【0082】また、本発明の画像形成方法は、カラートナーにも適用できる。マゼンタ、シアン、イエローの3色、またはこれに黒を加えた4色のトナーを用いることによって、カラー画像を形成することができる。

【0083】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、部及び%は、特に断りのない限り重量基準である。 30

【0084】実施例及び比較例における物性の測定方法は、以下のとおりである。

(1) トナー粒径

重合体粒子の体積平均粒径 (d_v) 及び粒径分布即ち体積平均粒径と個数平均粒径 (d_p) との比 (d_v/d_p) はマルチサイザー (ベックマン・コールター社製) により測定した。このマルチサイザーによる測定は、アパーチャー径: $100 \mu\text{m}$ 、媒体: イソトンII、測定粒子個数: 100000 個の条件で行った。 40

(2) トナー形状

トナーの形状は走査型電子顕微鏡で写真を撮り、その写真をネクスス9000型の画像処理装置で読み込み、トナーの長径を短径で割った値 (r_l/r_s) を測定した。この時のトナーの測定個数は100個で行った。

【0085】(3) 体積固有抵抗値

トナーの体積固有抵抗値は、トナー約3gを直径5cmの錠剤成型器に入れ、約 100 kg/cm^2 の荷重を1分間かけて試験片を作製し、それを誘電体損測定器 (T 50

RS-10型: 安藤電気社製) を用い、温度 30°C 、周波数 1 kHz の条件下で測定した。

(4) 吸引ブロー帯電量

温度 10°C 及び湿度 20% (L/L)、温度 35°C 及び湿度 80% (H/H) 環境下における帯電量を測定し、その環境変動の状況を評価した。トナーの帯電量は、前記環境下で、非磁性1成分現像方式のプリンター (マイクロライン12n: 沖データ社製) にトナーを入れ、1昼夜放置後、ハーフトーンの印字パターンを5枚印字した後、次に黒ベタ印字を行なう途中で印字を停止させた。その後、ブレードと感光体の間にある現像ローラ上のトナーを吸引式帯電量測定装置に吸引し、帯電量と吸引量から単位重量当たりの帯電量を測定した。

(5) ブローオフ帯電量

100 cm^3 のボールミルポットにキャリアTEFV-150/250、57gとトナー3gを投入して、30分間攪拌、混合した後、ブローオフ帯電量測定装置TB-200 (東芝ケミカル製) を使用して、単位重量当たりの帯電量を測定した。

【0086】(6) 着色剤分散性1

負帯電制御樹脂組成物の一部を取り出した後、負帯電制御樹脂を溶解するトルエンを添加して、負帯電制御樹脂組成物の5%溶液にした。ガラス板上に間隙が $30 \mu\text{m}$ のドクターブレードで混合溶液を塗布、乾燥させ、シートを作製した。このシートを光学顕微鏡にて観察し、 $100 \mu\text{m}$ 平方に存在する、長径が $0.2 \mu\text{m}$ 以上の着色剤粒子の個数を数えた。

(7) 着色剤分散性2

スライドガラスに適量のトナーをのせ、その上からカバーガラスを掛け、それをホットプレートにて 170°C まで加熱してトナーを溶融させ、次に、カバーガラスで力を加え、トナーを押し潰した。膜厚計 (K-402B: アンリツ社製) で測定したトナーの厚みが $20 \mu\text{m}$ の部分を、光学顕微鏡にて観察し、 $100 \mu\text{m}$ 平方に存在する、長径が $0.2 \mu\text{m}$ 以上の着色剤粒子の個数を数えた。

【0087】(8) 画質評価

非磁性1成分現像方式のプリンター (マイクロライン12n: 沖データ社製) で色別にベタの印字を行い、色調は分光色差計 (SE2000: 日本電色社製) で測定した。色調は、この数字の絶対値が大きいほど彩度が鮮やかになる。印字濃度はカラー反射型濃度計 (404A: X-ライト社製) でベタの印字を測定した。非画像部のカブリはミノルタカメラ社製、商品名: CM-1000) で測定した。

【0088】1) 負帯電制御樹脂組成物 (A) の製造 (参考例1) スチレン単位82%、アクリル酸ブチル単位11%及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸単位7%からなる負帯電制御樹脂 (重量平均分子量2万、ガラス転移温度 65°C) 100部に、メチ

ルエチルケトン24部、メタノール6部を分散させ、25℃に冷却しながらロールにて混練した。帯電制御樹脂がロールに巻き付いたところで、マゼンタ顔料(C.

I. ピグメントレッド122：クラリアント社製)100部を徐々に添加して、1時間混練を行い、負帯電制御樹脂組成物(A1)を製造した。この時、ロール間隙は、初期1mmであり、その後徐々に間隙を広げ、最後は3mmまで広げ、有機溶剤(メチルエチルケトン/メタノール=4/1混合溶剤)は、負帯電制御樹脂の混練状態に合わせ何回かに分けて追加した。負帯電制御樹脂組成物(A1)の一部を取り出した後、トルエンを加えて溶解させ、トルエンの負帯電制御樹脂組成物(A1)の5%溶液にした。ガラス板上に間隙が30μmのドクターブレードで混合溶液を塗布、乾燥させ、シートを作製した。このシートを光学顕微鏡にて観察したところ、100μm平方に存在する、長径が0.2μm以上の着色剤粒子は存在しなかった。

【0089】(参考例2~4)使用した顔料を、それぞれ、イエロー顔料(C. I. ピグメントイエロー180：クラリアント社製)及びシアン顔料(C. I. ピグメントブルー15-3：クラリアント社製)を使用したこと、また、有機溶剤を使用せず100℃で加熱溶解したこと以外は参考例1と同様にして、負帯電制御樹脂組成物(A2)~(A4)を得た。この時の着色剤分散性1の結果を表1に示す。

【0090】2)正帯電制御樹脂組成物(B)の製造(参考例5)スチレン単位83%、アクリル酸ブチル単位15%及びN,N-ジエチル-N-メチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウムP-トルエン*

【表1】

原料の種類	参考例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
マゼンタ	マゼンタ	シアン	イエロー	マゼンタ	マゼンタ	シアン	イエロー	マゼンタ
負帯電制御樹脂A(部)	100	100	100	100	100	100	100	100
正帯電制御樹脂B(部)					100	100	100	100
樹脂重量平均分子量	10000	10000	10000	10000	12000	12000	12000	12000
ガラス転移温度(℃)	65	65	65	65	67	67	67	67
有機溶剤(部)	30	30	30	30	30	30	30	30
ロール混練温度(℃)	25	25	25	100	25	25	25	100
帯電樹脂組成物	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4
着色剤分散性1(個)	0	0	0	7	0	0	0	10

【0093】(実施例1)スチレン80.5部及びアクリル酸ブチル19.5部からなるコア用重合性単量体組成物と、参考例1で得られた負帯電制御樹脂組成物(A1)3.5部、参考例5で得られた正帯電制御樹脂組成物(B1)8.5部、TDM3部及びジペンタエリスリトールヘキサミリスレート10部とを攪拌、混合して、均一分散し、コア用単量体組成物を得た。一方、イオン交換水250部に塩化マグネシウム(水溶性多価金属塩)9.8部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム6.9部を溶解した水溶液を攪拌下で、徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド分散液を調整した。生成した前記コロイドの粒径分布を液滴の個数平均粒径D50(個数粒径分布の50%累積

*スルホン酸単位2%からなる正帯電制御樹脂(重量平均分子量1.2万、ガラス転移温度67℃)100部に、メチルエチルケトン24部、メタノール6部を分散させ、25℃に冷却しながらロールにて混練した。帯電制御樹脂がロールに巻き付いたところで、マゼンタ顔料(C. I. ピグメントレッド122：クラリアント社製)100重量部を徐々に添加して、1時間混練を行い、正帯電制御樹脂組成物(B1)を製造した。この時、ロール間隙は、初期1mmであり、その後徐々に間隙を広げ、最後は3mmまで広げ、有機溶剤(メチルエチルケトン/メタノール=4/1混合溶剤)は、正帯電制御樹脂の混練状態に合わせ何回かに分けて追加した。正帯電制御樹脂組成物(B1)の一部を取り出した後、トルエンを加えて溶解させ、トルエンの正帯電制御樹脂組成物(B1)の5%溶液にした。ガラス板上に間隙が30μmのドクターブレードで混合溶液を塗布、乾燥させ、シートを作製した。このシートを光学顕微鏡にて観察したところ、100μm平方に存在する、長径が0.2μm以上の着色剤粒子は存在しなかった。

【0091】(参考例6~8)使用した顔料を、それぞれ、イエロー顔料(C. I. ピグメントイエロー180：クラリアント社製)及びシアン顔料(C. I. ピグメントブルー15-3：クラリアント社製)を使用したこと、また、有機溶剤を使用せず100℃で加熱溶解したこと以外は参考例5と同様にして、負帯電制御樹脂組成物(B2)~(B4)を得た。この時の着色剤分散性1の結果を表1に示す。

【0092】

【表1】

値)とD90(個数粒径分布の90%累積値)は、粒径分布測定装置(SALD2000A型：島津製作所社製)により測定した。この粒径分布測定器による測定は、屈折率が1.55-0.20i、超音波照射時間が5分間、液滴測定時の分散媒に10%食塩水を使用する条件下で行った。得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液に、上記コア用重合性単量体組成物及び重合開始剤のt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート5部を投入し、プロペラ式攪拌機を用いて攪拌混合して、組成物分散液を得、次いで、回転子回転数21,000rpmで稼働している造粒装置(クレアミックスCLM-0.8S：エムテック社製)に、ポンプを用いて、供給し、コア用重合性単量体組成物の液滴を造粒

した。

【0094】この造粒した組成物水分散液を、攪拌翼を装着した反応器に移した。組成物水分散液を加熱し、重合を開始した。この時、水分散液温度が90℃で一定になるように、重合反応器ジャケット温度と重合反応液内温度とを測定し、カスケード制御法などを用いてジャケット温度をコントロールして制御した。重合転化率がほぼ100%に達したときに、サンプリングし、コアの粒径を測定した結果、7.3μmであった。その後、メタクリル酸メチル2部を添加し、さらに、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド)(VA-086:和光純薬社製) 0.2部をイオン交換水100部に溶解した開始剤溶液を反応槽に添加、8時間重合を継続した後、反応を停止し、pH9.5のトナー粒子の水分散液を得た。

【0095】前記により得たトナー粒子の水分散液を攪拌しながら、硫酸により系のpHを5以下にして酸洗浄(25℃、10分間)を行い、濾過により水を分離した後、新たにイオン交換水500部を加えて再スラリー化し水洗浄を行った。その後、再度、脱水と水洗浄を数回繰り返して、固形分を濾過分離した後、乾燥機にて45℃で2昼夜乾燥を行い、トナー粒子を得た。乾燥したトナー粒子を取り出し、測定した体積平均粒径(d_v)は7.3μmであり、体積平均粒径(d_v)/個数平均粒径(d_p)は1.21、 r_l/r_s は1.1であった。また、単位面積中に存在する顔料粒子の数は1個であった。

【0096】前記により得られた重合体粒子100部に、疎水化処理されたコロイダルシリカ(RX-200:日本アエロジル社製)0.6部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合してトナーを調製した。このようにして得られたトナーの特性及び画質評価の結果を表2に示す。

【0097】(実施例2~4)負帯電樹脂組成物と正帯電樹脂組成物を表2に示すように変えた他は、実施例1と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの特性及び画質評価の結果を表2に示す。

【0098】(比較例1)参考例1において、負帯電制御樹脂の代わりにスチレン単位84%、アクリル酸ブチル単位16%からなる結着樹脂(重量平均分子量1.3万、ガラス転移温度64℃)100部を使用して樹脂組成物(C1)を作製した。このときの顔料分散性1の結果は、26個であった。該樹脂組成物を用いて顔料が実施例と同様に6部配合されるように、該樹脂組成物を12部使用し、更に参考例1で使用した負帯電制御樹脂6部を使用した他は、実施例1と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの特性及び画質評価の結果を表2に示す。

【0099】(比較例2)本比較例では、顔料を帯電制御樹脂に混合せずに、重合性単量体中に分散させた。具

体的には、コア用重合性単量体組成物を作製するまでを以下の様に変更する他は、実施例1と同様にしてトナーを得た。負帯電制御樹脂20部、有機溶剤としてスチレン80部及びマゼンタ顔料(C.I.ピグメントレッド184;クライアント社製)20部を添加し混合した後、該混合液を、オーバーフロー型の横置円筒式メディア型分散機を用いて、攪拌体の先端速度を約9m/s、滞留時間を0.1時間で、メディアとして直径1.5mm、密度7.4g/cm³のスチール製ビーズを、充填量75容積%で充填し、メディア型分散機を通過する混合液の供給量を、分散機内のみかけ線速で、0.16m/分、分散機内温度約35℃の条件で、分散して粘度の高い負帯電制御樹脂組成物(D1)を得た。

【0100】負帯電制御樹脂組成物の一部を取り出した後、トルエンを加えて溶解させ、トルエンとスチレンの負帯電制御樹脂組成物の5%混合溶液にした。ガラス板上に間隙が30μmのドクターブレードで混合溶液を塗布、乾燥させ、シートを作製した。このシートを光学顕微鏡にて観察したところ、100μm平方に存在する、長径が0.2μm以上の着色剤粒子の数は126個であった。上記負帯電制御樹脂組成物(D1)36部(負帯電制御樹脂6部+顔料6部+スチレン24部)とスチレン56.5部とアクリル酸ブチル19.5部、TDM3部、ジペンタエリスリトール=ヘキサミリスレート10部を攪拌、混合してコア用単量体組成物を得た。以下、実施例1と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの特性及び画質評価の結果を表2に示す。

【0101】(比較例3)実施例1と同様な負帯電性トナーを製造するに当たり、負帯電制御樹脂組成物または負帯電制御樹脂と、正帯電制御樹脂組成物または正帯電制御樹脂(但し、どちらか一方は帯電制御樹脂組成物を使用する。)を組み合わせないで、負帯電制御樹脂組成物(A5)のみを使用して、トナーとしたときの着色剤量と帯電量が同等となるように帯電制御樹脂の官能基量を調整して、トナーを製造した。具体的には、負帯電制御樹脂として、スチレン単位88.7%、アクリル酸ブチル単位11%及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸単位1.3%からなる負帯電制御樹脂(重量平均分子量1.9万、ガラス転移温度63℃)を使用した他は、参考例1と同様にして、負帯電制御樹脂組成物(A5)を製造した。この負帯電制御樹脂組成物12部を使用した他は、実施例1と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの特性及び画質評価の結果を表2に示す。

【0102】(比較例4)実施例3と同様のトナーを製造するにあたり、負帯電制御樹脂組成物または負帯電制御樹脂と、正帯電制御樹脂組成物若しくは正帯電制御樹脂(但し、どちらか一方は帯電制御樹脂組成物を使用する。)を組み合わせないで、正帯電制御樹脂組成物(B5)のみを使用して、トナーとしたときの着色剤量と帯

電量が同等となるように帯電制御樹脂の官能基量を調整して、トナーを製造した。具体的には、正帯電制御樹脂として、スチレン単位 83%、アクリル酸ブチル単位 15.6% 及び N, N-ジエチル-N-メチル-2-(メタクリロイルオキシ)エチルアンモニウム P-トルエンスルホン酸単位 1.4% (重量平均分子量 1.3 万、ガラス転移温度 66℃) を使用した他は、参考例 5 と同様*

【表 2】

	実施例				比較例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
顔料の種類	マゼンタ	シアン	イエロー	マゼンタ	マゼンタ	マゼンタ	マゼンタ	マゼンタ
負帯電制御樹脂組成物 A 1 (部)	3.5							
A 2		4						
A 3			0.5					
A 4				1.5				
A 5							12	
正帯電制御樹脂組成物 B 1 (部)	8.5							
B 2		8						
B 3			11.5					
B 4				10.5				
B 5								12
樹脂組成物 C 1 (部)					12			
ビーズミル分散 D 1 (部)						12		
トナー特性								
d _v (μm)	7.3	7.6	7.5	7.4	7.5	7.8	7.5	7.4
d _v /d _p	1.21	1.24	1.25	1.23	1.26	1.38	1.23	1.25
形状 (r ₁ /r _s)	1.1	1.2	1.2	1.1	1.2	1.3	1.1	1.2
体積固有抵抗 (log Ω·C)	11.4	11.3	11.5	11.6	11.3	11.1	11	12
吸引ブロー-L/L帯電量 (μC/)	-63	-58	53	62	-46	-68	-52	56
吸引ブロー-H/H帯電量 (μC/)	-48	-46	44	54	-26	-38	-28	33
ブローオフ帯電量	-78	-82	46	52	-76	-122	-82	76
着色剤分散性 2 (個)	1	3	6	24	232	500<	4	10
画質評価								
色調 L *	62.1	62.7	91.5	60.4	56.6	54.3	60.2	60.8
a *	68.3	-35	-19.0	64.5	60.3	57.6	66.4	66.5
b *	-34.3	-46	78.8	-31.3	-28.6	-26.3	-32.3	-33.6
印字濃度	1.48	1.46	1.45	1.42	1.22	1.16	1.36	1.34
カブリ	0.4	0.3	0.5	0.6	2.8	4.6	1.2	1.6

【0104】表 2 より、以下のことがわかる。帯電制御樹脂を使用しないで通常の結着樹脂を用いて顔料を混練した比較例 1 のトナーは、異なる環境では帯電性が変化し、色調の再現に必要な透明性等の分光特性が悪く、印字濃度も低く、カブリも多い。顔料を重合性単量体中で分散させた比較例 2 のトナーは、異なる環境では帯電性が変化し、色調の再現に必要な透明性等の分光特性が悪く、印字濃度も低く、カブリも多い。負帯電制御樹脂組成物のみを使用した比較例 3 のトナーは、異なる環境では帯電性が変化し、印字濃度が低く、カブリも多い正帯電制御樹脂組成物のみを使用した比較例 4 のトナーは、異なる環境では帯電性が変化し、印字濃度が低く、カブリも多い

【0105】これに対して、本発明の実施例 1～4 のトナーは、異なる環境下に置かれても帯電性が変化せず、カラー画像の鮮明な色調の再現に必要な透明性等の分光特性に優れ、印字濃度が高く、カブリも少なくできることが分かる。

【0106】

【発明の効果】本発明によって、電子写真に於いて、トナー粒子中に顔料が均一に分散していることにより、鮮

* にして、正帯電制御樹脂組成物 (B 5) を製造した。この正帯電制御樹脂組成物 12 部を使用した他は、実施例 1 と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの特性及び画質評価の結果を表 2 に示す。

【0103】

【表 2】

30 明な画像を得ることのでき、また異なる環境下に置かれても帯電性が変化しないトナー、トナーの製造方法及び該トナーを用いた画像形成方法を提供することができる。特にカラートナーに適用した場合、カラー画像の鮮明な色調の再現に必要な透光性等の分光特性に優れ、印字濃度を高く、カブリが少なくすることができ、更に転写性にも優れたトナー、トナーの製造方法及び該トナーを用いた画像形成方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の画像形成方法に使用する画像形成装置の一態様を示す図

【符号の説明】

- 1・・・感光ドラム
- 3・・・帯電ロール
- 4・・・レーザー光照射装置
- 5・・・転写ロール
- 7・・・現像ロール
- 8・・・現像ロール用ブレード
- 9・・・供給ロール
- 10・・・トナー
- 11・・・現像装置

【図1】

